

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-100043

(P2004-100043A)

(43) 公開日 平成16年4月2日(2004. 4. 2)

(51) Int.Cl.⁷

C22C 33/04

B22D 11/00

B22D 11/06

B22D 11/124

B22F 9/04

F I

C22C 33/04

B22D 11/00

B22D 11/06 360B

B22D 11/124

B22F 9/04

Z

D

L

C

テーマコード(参考)

4E004

4K017

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-291446 (P2003-291446)
 (22) 出願日 平成15年8月11日(2003. 8. 11)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-240113 (P2002-240113)
 (32) 優先日 平成14年8月21日(2002. 8. 21)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000183417
 住友特殊金属株式会社
 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号
 (74) 代理人 100101683
 弁理士 奥田 誠司
 (72) 発明者 木暮 亮介
 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊金属株式会社山崎製作所内
 (72) 発明者 金清 裕和
 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊金属株式会社山崎製作所内
 (72) 発明者 西内 武司
 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

最終頁に続く

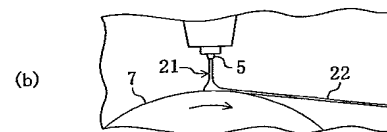
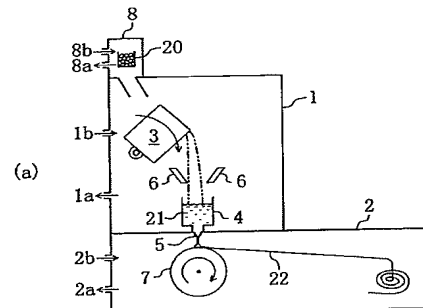
(54) 【発明の名称】 磁性合金材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来よりも高い効率で LaFe_{13} 系磁性合金材料を製造する方法を提供する。

【解決手段】 所定の組成を有する合金原料の溶湯を用意する工程と、合金原料の溶湯を急冷することによって、組成式： $\text{Fe}_{100-a-b-c}\text{RE}_a\text{A}_b\text{TM}_c$ (REはLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、ErおよびTmからなる群から選択され、Laを90原子%以上含む少なくとも1種の希土類元素、AはAl、Si、Ga、GeおよびSnからなる群から選択される少なくとも1種の元素、TMはSc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、CuおよびZnからなる群から選択される少なくとも1種の遷移金属元素、5原子% $\leq a \leq 10$ 原子%、4.7原子% $\leq b \leq 18$ 原子%、0原子% $\leq c \leq 9$ 原子%) で表される組成を有する急冷合金を形成する工程と、急冷合金中に、 NaZn_{13} 型結晶構造を有する化合物相を70体積%以上形成する工程とを包含する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

所定の組成を有する合金原料の溶湯を用意する工程と、

前記合金原料の溶湯を急冷することによって、組成式： $\text{Fe}_{100-a-b-c}\text{RE}_a\text{A}_b\text{TM}_c$ （ RE は La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er および Tm からなる群から選択され、 La を90原子%以上含む少なくとも1種の希土類元素、 A は Al 、 Si 、 Ga 、 Ge および Sn からなる群から選択される少なくとも1種の元素、 TM は Sc 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Cu および Zn からなる群から選択される少なくとも1種の遷移金属元素、 $5\text{原子}\% \leq a \leq 10\text{原子}\%$ 、 $4.7\text{原子}\% \leq b \leq 18\text{原子}\%$ 、 $0\text{原子}\% \leq c \leq 9\text{原子}\%$ ）で表される組成を有する急冷合金を形成する工程と、

10

前記急冷合金中に、 NaZn_{13} 型結晶構造を有する化合物相を70体積%以上形成する工程と、

を包含する、磁性合金材料の製造方法。

【請求項 2】

前記化合物相を形成する工程は、前記急冷合金を400℃以上1200℃以下の温度で、1秒以上100時間以下の時間に亘って熱処理を施す工程を包含する、請求項1に記載の磁性合金材料の製造方法。

【請求項 3】

前記熱処理工程は、前記急冷合金を10分以上熱処理する工程である、請求項2に記載の磁性合金材料の製造方法。

20

【請求項 4】

前記熱処理工程によって、全体に亘って、均質な組織を有する NaZn_{13} 型結晶構造を有する化合物相を形成する、請求項2または3に記載の磁性合金の製造方法。

【請求項 5】

前記急冷合金は、急冷直後において、 NaZn_{13} 型結晶構造を有する前記化合物相を有する、請求項1から4のいずれかに記載の磁性合金材料の製造方法。

【請求項 6】

前記急冷合金を形成する工程における冷却速度は、 $1 \times 10^2 \text{℃/秒}$ 以上 $1 \times 10^8 \text{℃/秒}$ 以下である、請求項1から5のいずれかに記載の磁性合金材料の製造方法。

30

【請求項 7】

前記急冷合金は、厚さが $10 \mu\text{m}$ 以上 $300 \mu\text{m}$ 以下の薄帯状である、請求項1から6のいずれかに記載の磁性合金材料の製造方法。

【請求項 8】

前記磁性合金原料は、磁気熱量効果を有する、請求項1から7のいずれかに記載の磁性合金材料の製造方法。

【請求項 9】

前記急冷合金を粉砕する工程を更に含む、請求項1から8のいずれかに記載の磁性合金材料の製造方法。

【請求項 10】

40

磁気相転移を示すキュリー温度 T_c が180K以上330K以下の範囲内にある、請求項1から9のいずれかに記載の磁性合金材料の製造方法。

【請求項 11】

前記組成式中の TM として Co を含む、請求項1から10のいずれかに記載の磁性合金材料の製造方法。

【請求項 12】

磁気相転移を起こす温度領域の半値幅 ΔT_c が30K以上である、請求項1から11のいずれかに記載の磁性合金材料の製造方法。

【請求項 13】

請求項1から12のいずれかに記載の製造方法によって製造された磁性合金材料。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、磁気冷凍作業物質あるいは磁歪材料として好適に用いられる磁性合金材料およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、組成式： $\text{La}_{1-z}\text{RE}_z(\text{Fe}_{1-x}\text{A}_{x-y}\text{TM}_y)_{13}$ ($\text{A}=\text{Al}$ 、 Si 、 Ga 、 Ge 、 Sn のうち少なくとも1種の元素 $0.05 \leq x \leq 0.2$ 、 TM は遷移金属元素のうち少なくとも1種の元素 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 RE は La を除く希土類元素のうち少なくとも1種の元素 $0 \leq z \leq 0.1$) で表される磁性合金（以下、「 LaFe_{13} 系磁性合金」と称する。）は、 NaZn_{13} 型の結晶構造を有し、キュリー温度 (T_c) 付近で、大きな磁気熱量効果および磁気体積効果を示すことから、磁気冷凍作業物質および磁歪材料として、有望視されている（例えば、特許文献1、特許文献2および非特許文献1）。

10

【0003】

LaFe_{13} 系磁性合金は、従来、例えば、アーク溶解あるいは高周波溶解により得られた鑄造合金を真空中で 1050°C 、約168時間の熱処理をすることによって製造されていた。

【特許文献1】特開2000-54086号公報

【特許文献2】特開2002-69596号公報

20

【非特許文献1】「遍歴電子メタ磁性 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物の強大な磁気体積および磁気熱量効果」、藤田麻哉、他、まてりあ、第41巻、第4号、269頁～275頁、2002

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、従来の LaFe_{13} 系磁性合金の製造方法には、以下の問題点がある。

【0005】

所定の組成の合金溶湯から得られた鑄造合金は、上記組成式における A および TM の一部が固溶した $\alpha\text{-Fe}$ 相と、残部で構成される相とを含む2つ以上の粗大な結晶相が複雑に入り組んだ組織（例えば後述の図6(a)参照）を有している。 NaZn_{13} 型結晶構造を有する化合物相（以下、「 LaFe_{13} 型化合物相」という。）は、これらの粗大な結晶相の界面から生成する（例えば後述の図6(b)参照）。従って、このような粗大な結晶相を有する組織から、 LaFe_{13} 系磁性合金（金属間化合物）を得るためには、上述したように、高温で長時間の熱処理によって均質化（以下、「均質化熱処理」ということがある。）を施していた。この長時間に亘る均質化熱処理が不可欠なことから、 LaFe_{13} 系磁性合金は量産性に乏しいという問題があった。

30

【0006】

また、長時間の均質化熱処理の間に合金表面が酸化等の腐食によって劣化し、その結果、磁気熱量効果や磁気体積効果が劣化するという問題もあった。

40

【0007】

さらに、鑄造合金は一般に塊状であり、均質化熱処理も塊状のまま実行される。磁気冷凍作業物質は、熱交換液体（例えば水系不凍液などの比熱の大きな液体）との熱交換効率を高めるために粒状（粉末状）で用いられることが多いのに対して、塊状の鑄造合金は粉碎性に乏しく、生産効率を低下させる要因となる。

【0008】

本発明はかかる諸点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、従来よりも高い効率で LaFe_{13} 系磁性合金材料を製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

50

本発明の磁性合金材料の製造方法は、所定の組成を有する合金原料の溶湯を用意する工程と、前記合金原料の溶湯を急冷することによって、組成式： $\text{Fe}_{100-a-b-c}\text{RE}_a\text{A}_b\text{T}_m$ 。(REはLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、ErおよびTmからなる群から選択され、Laを90原子%以上含む少なくとも1種の希土類元素、AはAl、Si、Ga、GeおよびSnからなる群から選択される少なくとも1種の元素、TMはSc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、CuおよびZnからなる群から選択される少なくとも1種の遷移金属元素、 $5\text{原子}\% \leq a \leq 10\text{原子}\%$ 、 $4.7\text{原子}\% \leq b \leq 18\text{原子}\%$ 、 $0\text{原子}\% \leq c \leq 9\text{原子}\%$)で表される組成を有する急冷合金を形成する工程と、前記急冷合金中に、 NaZn_{13} 型結晶構造を有する化合物相を70体積%以上形成する工程とを包含し、そのことによって、上記目的が達成される。

10

【0010】

好ましい実施形態において、前記化合物相を形成する工程は、前記急冷合金を400℃以上1200℃以下の温度で、1秒以上100時間以下の時間に亘って熱処理を施す工程を包含する。

【0011】

前記熱処理工程は、前記急冷合金を10分以上熱処理する工程であることが好ましい。

【0012】

前記熱処理工程によって、全体に亘って、均質な組織を有する NaZn_{13} 型結晶構造を有する化合物相を形成することが好ましい。

【0013】

20

ある実施形態において、前記急冷合金は、急冷直後において、 NaZn_{13} 型結晶構造を有する前記化合物相を有することが好ましい。

【0014】

前記急冷合金を形成する工程における冷却速度は、 $1 \times 10^2\text{℃/秒}$ 以上 $1 \times 10^8\text{℃/秒}$ 以下であることが好ましい。

【0015】

前記急冷合金は、厚さが10μm以上300μm以下の薄帯状であることが好ましい。

【0016】

好ましい実施形態において、前記磁性合金原料は、磁気熱量効果を有する。

【0017】

30

好ましい実施形態において、前記急冷合金を粉砕する工程を更に含む。

【0018】

磁気相転移を示すキュリー温度 T_c が180K以上330K以下の範囲内にあることが好ましい。前記組成式中のTMとしてCoを含み、Coの比率を制御することによって異なるキュリー温度 T_c を有する複数の磁性合金材料を得ることができる。

【0019】

ある実施形態において、磁気相転移を起こす温度領域の半値幅 ΔT_c が30K以上である。

【0020】

本発明による磁性合金材料は、上記のいずれかの製造方法によって製造されたことを特徴とし、特に、磁気冷凍作業物質として好適に用いることができる。

40

【発明の効果】**【0021】**

本発明によると、従来よりも高い生産効率で LaFe_{13} 系磁性合金材料を製造する方法が提供される。特に、薄帯状の急冷合金を形成するプロセスを採用すると粉砕性を向上させることが出来るので、粉末として用いられる磁気冷凍作業物質として磁性合金材料を高い効率で製造することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】**【0022】**

以下、本発明による磁性合金材料(LaFe_{13} 系磁性合金)の製造方法の実施形態を説

50

明する。

【0023】

本発明の磁性合金材料の製造方法は、所定の組成を有する合金原料の溶湯を用意する第1工程と、合金原料の溶湯を急冷することによって、組成式： $\text{Fe}_{100-a-b-c}\text{RE}_a\text{A}_b\text{T}_m$ 。(REはLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、ErおよびTmからなる群から選択され、Laを90原子%以上含む少なくとも1種の希土類元素、AはAl、Si、Ga、GeおよびSnからなる群から選択される少なくとも1種の元素、TMはSc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、CuおよびZnからなる群から選択される少なくとも1種の遷移金属元素、 $5\text{原子}\% \leq a \leq 10\text{原子}\%$ 、 $4.7\text{原子}\% \leq b \leq 18\text{原子}\%$ 、 $0\text{原子}\% \leq c \leq 9\text{原子}\%$)で表される組成を有する急冷合金を形成する第2工程と、急冷合金中に LaFe_{13} 型結晶構造を有する化合物相（すなわち、 LaFe_{13} 型化合物相）を70体積%以上形成する第3工程とを包含している。

10

【0024】

本発明による LaFe_{13} 系磁性合金の製造方法は、第2工程において急冷法（液体急冷法）を採用している。急冷合金は、鑄造合金よりも組成の均一性が高く、鑄造合金に見られる粗大な結晶相からなる多相構造（図6（a）参照）は観察されない。例えば、急冷合金を粉碎し、粒径が $10\mu\text{m}$ から $300\mu\text{m}$ の粒状としても、例えば熱処理することによって、それぞれの粒子の70体積%以上が LaFe_{13} 型化合物相で構成されるようになる。

【0025】

勿論、熱処理条件などを調節することによって、90体積%以上が LaFe_{13} 型化合物相で構成された磁性合金材料を得ることができる。なお、上記組成式において、aが上記範囲を外れると、 LaFe_{13} 型化合物相を70体積%以上形成することができない。bが4.7原子%未満では LaFe_{13} 型化合物相が形成されず、18原子%を超えると磁気熱量効果（または磁気体積効果）が十分に得られない。また、cが上記範囲を外れても、磁気熱量効果（または磁気体積効果）が十分に得られず、磁気冷凍作業物質（または磁歪材料）として十分な特性の磁性合金材料が得られない。

20

【0026】

第3工程は、典型的には、第2工程で得られた急冷合金を 400°C 以上 1200°C 以下の温度で、1秒以上100時間以下の時間に亘って熱処理を施す工程を包含する。第2工程で得られる急冷合金は鑄造合金よりも均一な組織を有しているので、急冷合金の全体を LaFe_{13} 系磁性合金とするために必要な熱処理時間を短縮することができる。例えば、熱処理時間を24時間以下にすることが可能で、更には5分程度にまで短縮することもできる。なお、特性を向上するためには、合金の全体に亘って、均質な組織を有する LaFe_{13} 型化合物相を形成することが好ましい。合金の全体に亘って、均質な組織を有する LaFe_{13} 型化合物相を形成するためには、10分以上熱処理することが好ましい。例えば、後述するように、ロール表面速度を $3\text{m}/\text{秒}$ 以上 $30\text{m}/\text{秒}$ 以下の範囲内に調節して得られた急冷合金については、10分以上熱処理を行えば、合金のほぼ全体に亘って、均質な組織を有する LaFe_{13} 型化合物相を形成することができる。なお、90分を超えて熱処理を行うと、 $\alpha\text{-Fe}$ 相が増大する恐れがあるので、熱処理時間は90分以下であることが好ましい。

30

40

【0027】

熱処理温度は、処理時間と関係で、所定の LaFe_{13} 系磁性合金が形成されるように設定される。ただし、 400°C 未満であると、処理時間が100時間を超えるので好ましくなく、 1200°C を超えると酸化等による表面の劣化や特定元素の揮散などが顕著となるので好ましくない。熱処理時間を1時間程度にまで短縮することを考慮すると、 900°C 以上 1200°C 以下の温度で熱処理することが好ましい。また、雰囲気は酸化を抑制するために、真空中（例えば 10^{-2}Pa 以下）あるいは不活性ガス（特に、希ガス）雰囲気とすることが好ましい。

【0028】

50

なお、本発明による LaFe_{13} 系磁性合金の製造方法における第1工程は、例えば、従来と同じ方法で実行される。

【0029】

本実施形態による製造方法を用いると、熱処理時間を短縮することができるので、生産性が改善される。更に、熱処理中に LaFe_{13} 系磁性合金表面の酸化等による劣化も抑制されるので、特性の低下も少ない。例えば、鑄造合金を長時間熱処理することによって得られた LaFe_{13} 系磁性合金は、表面から数mmの層は磁気冷凍作業物質として利用することができないが、本発明の実施形態によって得られた急冷合金（特に薄帯状急冷合金、合金薄帯）はそのまま磁気冷凍作業物質として用いることができる。従って、高価な原料の歩留まりが向上することによるコスト削減効果が得られる。また、後述するように、薄帯状の急冷合金を作製すれば、鑄造合金よりも粉碎性に優れるので、粉碎工程に掛かるプロセス時間を短縮できる利点も得られる。

10

【0030】

LaFe_{13} 系磁性合金が大きな磁気熱量効果または磁気体積効果を有するのは、キュリー一温度付近で、一次相転移に近い磁気相転移を示すからであり、磁気熱量効果または磁気体積効果を大きくするためには、一次相転移に近い磁気相転移を示す LaFe_{13} 型化合物相を出来るだけ多く形成することが望まれる。従来は、鑄造法によって得られた合金（*as-cast* 合金）に含まれる粗大な $\alpha\text{-Fe}$ 相と粒界相との界面から、 LaFe_{13} 型化合物相が形成されるために、長時間の均質化処理が必要であった。

【0031】

一方、合金の作製方法として、鑄造法とともに急冷法が知られている。しかしながら、急冷法を用いても $\alpha\text{-Fe}$ 相は鑄造法と同様に生成されやすく、また、急冷プロセスを経ることによって組成ずれが生じる可能性や、 LaFe_{13} 型化合物相以外の準安定相が生成される可能性があることから、急冷法を用いて、 LaFe_{13} 系磁性合金を製造したという報告はされていない。

20

【0032】

本発明者が検討した結果、急冷法を用いると、上述したように均一で微細な組織が形成され、後に実施例として例示するように、急冷直後の状態で既に LaFe_{13} 型化合物相が生成される。ただし、急冷直後（*as-cast*）の状態をアモルファス組織とした後、熱処理によって LaFe_{13} 型化合物相を形成してもよい。

30

【0033】

急冷合金を形成する工程における冷却速度は、 $1 \times 10^2 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上 $1 \times 10^8 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以下であることが好ましい。冷却速度が $1 \times 10^2 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{秒}$ よりも遅いと、従来の鑄造法と同様に比較的粗大な $\alpha\text{-Fe}$ 相を含む多相構造が形成され、100時間を超える均質化熱処理を要することになる。一方、冷却速度を $1 \times 10^8 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{秒}$ よりも速くすると、急冷合金の厚さが小さくなる結果、生産効率が低下するため好ましくない。

【0034】

このような冷却速度が得られる液体急冷法としては、ガスアトマイズ法、単ロール急冷法、双ロール急冷法、ストリップキャスト法、メルトスピニング法などを用いることができる。特に、メルトスピニング法、ストリップキャスト法などを用いると、厚さが $20 \mu\text{m}$ 以上 $200 \mu\text{m}$ 以下の薄帯状の急冷合金を高い効率で製造できる。

40

【0035】

例えば、図1に示す急冷装置を用いて、メルトスピニング法によって急冷合金を作製することができる。酸化しやすい希土類元素（上記組成式中の La および RE ）や Fe を含む原料合金の酸化を防ぐため、不活性ガス雰囲気中で急冷工程を実行することが好ましい。不活性ガスとしては、ヘリウムまたはアルゴン等の希ガスや窒素を用いることができる。なお、窒素は希土類元素と比較的に反応しやすいため、ヘリウムまたはアルゴンなどの希ガスを用いることが好ましい。

【0036】

図1の急冷装置は、真空または不活性ガス雰囲気を持し、その圧力を調整することが

50

可能な原料合金の溶解室 1 および急冷室 2 を備えている。図 1 (a) は全体構成図であり、図 1 (b) は、一部の拡大図である。

【0037】

図 1 (a) に示されるように、溶解室 1 は、所望の合金組成になるように配合された原料 20 を高温にて溶解する溶解炉 3 と、底部に出湯ノズル 5 を有する貯湯容器 4 と、大気の進入を抑制しつつ配合原料を溶解炉 3 内に供給するための配合原料供給装置 8 とを備えている。貯湯容器 4 は原料合金の溶湯 21 を貯え、その出湯温度を所定のレベルに維持できる加熱装置（不図示）を有している。

【0038】

急冷室 2 は、出湯ノズル 5 から出た溶湯 21 を急冷凝固するための回転冷却ロール 7 を備えている。 10

【0039】

この装置においては、溶解室 1 および急冷室 2 内の雰囲気およびその圧力が所定の範囲に制御される。そのために、雰囲気ガス供給口 1 b、2 b、および 8 b とガス排気口 1 a、2 a、および 8 a とが装置の適切な箇所に設けられている。特にガス排気口 2 a は、急冷室 2 内の絶対圧を 30 kPa ～ 常圧（大気圧）の範囲内（好ましくは 100 kPa 以下）に制御するため、ポンプに接続されている。溶解室 1 の圧力を変化させることにより、ノズル 5 から出る溶湯の噴射圧を調節することができる。

【0040】

溶解炉 3 は傾動可能であり、ロート 6 を介して溶湯 21 を貯湯容器 4 内に適宜注ぎ込む。溶湯 21 は貯湯容器 4 内において不図示の加熱装置によって加熱される。 20

【0041】

貯湯容器 4 の出湯ノズル 5 は、溶解室 1 と急冷室 2 との隔壁に配置され、貯湯容器 4 内の溶湯 21 を下方に位置する冷却ロール 7 の表面に流下させる。出湯ノズル 5 のオリフィス径は、0.5 mm 以上 4.0 mm 以下の範囲内に設定される。溶湯 21 の粘性に応じて、オリフィス径および／または溶解室 1 と急冷室 2 との間の圧力差（例えば 10 kPa 以上）を調節することによって、溶湯 21 の出湯がスムーズに実行される。本実施形態で用いる装置によれば、合金溶湯の供給レートを 1.5 ～ 10 kg / 分に設定することができる。供給レートが 10 kg / 分を超えると、溶湯急冷速度が遅くなり、多相構造が形成されるという不都合が生じる。合金溶湯の更に好ましい供給レートは 2 ～ 8 kg / 分である。 30

【0042】

冷却ロール 7 は、Cu、Fe、または Cu や Fe を含む合金から形成することが好ましい。Cu や Fe 以外の材料で冷却ロールを作製すると、急冷合金の冷却ロールに対する剥離性が悪くなるため、急冷合金がロールに巻き付くおそれがあり好ましくない。冷却ロール 7 の直径は例えば 300 mm ～ 500 mm である。冷却ロール 7 内に設けた水冷装置の水冷能力は、単位時間あたりの凝固潜熱と出湯量とに応じて算出し、調節される。

【0043】

まず、所定の原料合金の溶湯 21 を作製し、図 1 の溶解室 1 の貯湯容器 4 に貯える。次に、この溶湯 21 は出湯ノズル 5 から減圧 Ar 雰囲気中の水冷ロール 7 上に出湯され、冷却ロール 7 との接触によって急冷され、凝固する。上述したような均質な組織を得るには、合金溶湯の冷却速度を $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^8$ °C / 秒とすることが好ましく、 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6$ °C / 秒とすることが更に好ましい。 40

【0044】

合金の溶湯 21 が冷却ロール 7 によって冷却される時間は、回転する冷却ロール 7 の外周表面に合金が接触してから離れるまでの時間に相当し、その間に、合金の温度は低下し、過冷却液体状態になる。その後、過冷却状態の合金は冷却ロール 7 から離れ、不活性雰囲気中を飛行する。合金は薄帯状で飛行している間に雰囲気ガスに熱を奪われる結果、その温度は更に低下する。本実施形態では、雰囲気ガスの圧力を 10 kPa ～ 常圧の範囲内に設定している。 50

【0045】

本実施形態では、ロール表面速度を3m/秒以上30m/秒以下の範囲内に調節し、かつ、雰囲気ガスによる二次冷却効果を高めるために雰囲気ガス圧力を30kPa以上にすることによって、均質な組織を有する薄帯状の急冷合金を得ることができる。ロール表面速度を3m/秒未満にすると均質化熱処理の時間が長くなり、急冷薄帯の表面が酸化等の腐食によって劣化する恐れがあり、30m/秒を超えると急冷薄帯が薄くなりすぎることににより表面の劣化層を除いた均質な組織の部分の体積の割合が少なくなる恐れがある。

【0046】

なお、本発明で用いる合金溶湯の急冷法は、上述の片ロール法に限定されず、ノズルオリフィスによる流量制御を行わない急冷方法であるストリップキャスト法を用いてもよい。ストリップキャスト法による場合は、ノズルオリフィスを用いないため、溶湯供給レートを大きくし、かつ、安定化しやすいという利点がある。しかし、冷却ロールと溶湯との間に雰囲気ガス巻き込みが発生しやすく、急冷面側での冷却速度が不均一する可能性がある。このような問題を解決するには、冷却ロールが置かれた空間の雰囲気圧力を上述した範囲に低下させ、雰囲気ガスの巻き込みを抑制する必要がある。また、生産効率は低下するが、ガスアトマイズ法を用いても良い。

【0047】

本発明による実施形態のLaFe₁₃系磁性合金の製造方法によると、外部磁界を0Tから1Tまで変化させたときの磁気エントロピー変化($-\Delta S_{mag}$)が $5\text{ J K}^{-1}\text{ kg}^{-1}$ を超える磁気熱量効果を有する磁気冷凍作業物質を得ることができる。上述した製造方法によると薄帯状のLaFe₁₃系磁性急冷合金を得ることが出来るので、粒状(粉末状)の磁気冷凍作業物質を高い製造効率で製造することができる。

【0048】

本発明の実施形態によると、磁気相転移の生じるキュリー温度 T_c が180K以上、もしくは190K以上で、330K以下の範囲内にあるLaFe₁₃系磁性合金が得られる。上記組成式中のTMとしてCoを含み、Coの比率を制御することによってキュリー温度 T_c の異なるLaFe₁₃系磁性合金を得ることができる。例えば、Coの比率(上記組成式中のcに相当)が9のとき、 $T_c=330\text{ K}$ が得られる。なお、本明細書において、磁気相転移とは、強磁性から常磁性、強磁性から反強磁性、あるいは、反強磁性から常磁性への転移を指す。

【0049】

また、本発明のある実施形態によって得られるLaFe₁₃系磁性合金は、磁気相転移を起こす温度領域が比較的広く、例えば、転移温度領域の半値幅 ΔT_c が30K以上のLaFe₁₃系磁性合金を得ることができる。従って、本実施形態によると、単一のLaFe₁₃系磁性合金を磁気冷凍作業物質として用いても、磁気冷凍装置を構成することができる。もちろん、動作温度範囲に応じて、複数の組成の異なる(T_c の異なる)LaFe₁₃系磁性合金を用いてもよいが、例えば、MnAs系磁気冷凍作業物質(特開2003-028532号公報)を用いる場合よりも少ない種類の合金で同じ動作温度範囲をカバーすることができる。また、本実施形態によるLaFe₁₃系磁性合金を用いて、特開2003-028532号公報に記載されている蓄冷式熱交換器および磁気冷凍装置を構成することができる。

【0050】

本発明によるLaFe₁₃系磁性合金は、磁気冷凍作業物質として特に好適に用いられるが、例えば、特許文献1や特許文献2に開示されているように、磁歪材料としても好適に用いることが出来る。

【0051】

以下、実験例を示して、本発明によるLaFe₁₃系磁性合金の製造方法の具体例を説明するが、本発明はこれに限られない。

【0052】

(実験例1)

10

20

30

40

50

〔原料合金溶湯の作製工程〕

$\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ の組成を有する LaFe_{13} 型化合物相が得られるように、 La 、 Fe および Si 原料を所定量配合し、高周波溶解炉を用いて鑄造合金を作製した。この段階で得られた鑄造合金を試料(e)とする。

【0053】

〔急冷工程〕

図1と同様の構成の実験機を用いて、塊状の鑄造合金約10gの溶湯を直径0.8mmの石英製ノズルから20m/秒で回転するCuロールに噴射し、合金薄帯を作製した。ここで得られた薄帯合金を試料(a)とする。

【0054】

10

〔熱処理工程〕

試料(a)をNb箔に包み、石英管に入れ、ロータリーポンプで真空排気しながら(実質的に10Pa以下の真空度)、1000℃で1時間熱処理を施した。得られた急冷合金を試料(b)とする。

【0055】

試料(a)を 10^{-2} Pa以下に真空排気した石英管に封入して、1050℃で24時間熱処理を施した急冷合金を試料(c)とし、120時間熱処理を施した急冷合金を試料(d)とする。

【0056】

試料(e)(鑄造合金)約10gを 10^{-2} Pa以下に真空排気した石英管に封入して、1050℃で1時間、24時間および120時間熱処理を施した鑄造合金を試料(f)、試料(g)、および試料(h)とする。

20

【0057】

〔評価〕

各試料の結晶構造をX線回折法(XRD法)で評価した。それぞれの試料を150μm以下に粉碎した粉末を用いた。ターゲットにはCuを用いた。スキャンスピードは4.0°/min、サンプリング幅は0.02°、測定範囲は20~80°とした。

【0058】

得られた試料(a)~(h)の熱処理条件および合金中の生成相をまとめて表1に示す。

30

【0059】

【表 1】

試料	熱処理条件			生成相		
(a)	-	-	-	LaFe ₁₃	⊙α-Fe	(La, Fe, Si)
(b)	1000°C	1hr	10Pa	⊙LaFe ₁₃	α-Fe	-
(c)	1050°C	24hr	10 ⁻² Pa	⊙LaFe ₁₃	α-Fe	-
(d)	1050°C	120hr	10 ⁻² Pa	⊙LaFe ₁₃	α-Fe	-
(e)	-	-	-	-	⊙α-Fe	(La, Fe, Si)
(f)	1050°C	1hr	10 ⁻² Pa	LaFe ₁₃	⊙α-Fe	(La, Fe, Si)
(g)	1050°C	24hr	10 ⁻² Pa	⊙LaFe ₁₃	α-Fe	(La, Fe, Si)
(h)	1050°C	120hr	10 ⁻² Pa	⊙LaFe ₁₃	α-Fe	-

⊙…XRD図におけるメインピーク

【0060】

また、各試料の形態および組成分布を電子線マイクロアナライザ（EPMA）を用いて評価した。EPMA観察用の試料は次のようにして作製した。それぞれの試料合金をエポキシ樹脂に含浸し表面を研磨した後、厚さ約20nmのAu蒸着を施したものをEPMA用試料とした。EPMAの加速電圧は15kVとした。照射電流はB.E.I.（反射電子像）で1.0nAとした。

【0061】

各試料の磁気特性（磁気熱量効果）を評価した。磁気冷凍作業物質には、磁気熱量効果の大きい材料が好ましい。磁気熱量効果の評価には磁気エントロピー変化 $-\Delta S_{mag}$ が用いられる。一般に $-\Delta S_{mag}$ が大きいほど磁気熱量効果は大きい。高磁界VSM（試料振動式磁束計）を用いて0Tから1Tまで0.2T間隔で設定した一定強度の印加磁界下で磁化（M）－温度（T）曲線を測定し、測定結果から下記の式（1）を用いて $-\Delta S_{mag}$ を算出した。

$$-\Delta S_{mag} = \int_0^H (\partial M / \partial T)_H dH \quad \dots (1)$$

（ここで、 $-\Delta S_{mag}$ は磁気エントロピー変化、Hは磁界、Mは磁化、Tは絶対温度である。）

【0062】

急冷合金を用いて作製した試料（a）、（b）、（c）および（d）のXRDの測定結果を図2に示す。また、試料（c）について得られた $-\Delta S_{mag}$ の温度依存性を図3に示す。更に、試料（c）のEPMAによる反射電子像（B.E.I.）を図4に示す。

【0063】

比較のために、鑄造合金を用いて作製した試料（e）、（f）、（g）および（h）のXRDの測定結果を図5に示す。また、試料（e）および（h）のEPMAによる反射電子像（B.E.I.）を図6（a）および（c）に示す。図6（b）には、熱処理時間が8時間の試料の反射電子像を合せて示している。

【0064】

図2と図5とを比較しながら、本発明の実施例の急冷合金試料と従来の鑄造合金試料との組織の違いを説明する。

【0065】

図2からわかるように、実施例による急冷合金は、急冷直後（試料（a））からLaF

10

20

30

40

50

e_{13} 型化合物相（図中○）が形成されている。なお、試料（a）においては La 、 Fe 、 Si からなる（ La 、 Fe 、 Si ）化合物相（図中▲）および $\alpha\text{-Fe}$ 相も形成されている。1時間の熱処理を施すと（試料（b））、（ La 、 Fe 、 Si ）化合物相はほぼ消失し、 $\alpha\text{-Fe}$ 相も減少する。その後、熱処理時間を長くすると、 $\alpha\text{-Fe}$ 相に由来するピークの強度が若干増大する以外は、ほとんど変化が見られず、この場合、約1時間の熱処理で、急冷合金のほぼ全てが LaFe_{13} 型化合物相となっていることがわかる。また、図4に示した試料（c）の反射電子像を見ると、薄帯の端部に Fe が多く存在する以外は、薄帯の全体に亘ってほぼ均一な組成分布を有していることがわかる。

【0066】

また、図3に示した磁気エントロピー変化 $-\Delta S_{\text{mag}}$ の温度依存性からわかるように、実施例による急冷合金（試料（c））は、大きな磁気エントロピー変化を示している。0 T～1 Tまでの $-\Delta S_{\text{mag}}$ は、 $7.5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。現在、室温付近で動作する磁気冷凍試験機に使用されている Gd （ガドリニウム）は、0 Tから1 Tで $-\Delta S_{\text{mag}} = 3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 程度であり、これと比較しても大きな磁気エントロピー変化を有していることがわかる。なお、鑄造合金を用いて作製した試料（h）の表面の酸化層（厚さ約2 mm）を除去した後の試料について求めた $-\Delta S_{\text{mag}}$ は $19 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。試料（c）の $-\Delta S_{\text{mag}}$ が試料（h）よりも低い原因は、表面の酸化層の有無が影響しているものと考えられる。工業的な利用可能性を考えると、この $-\Delta S_{\text{mag}}$ の低下よりも、熱処理時間の短縮効果、原料コストの低減効果、さらには、粉碎工程の簡略化による利点が大いと考えられる。また、図3からわかるように、試料（c）の磁気相転移が起こる温度領域の半値幅 ΔT_c は30 K以上あり、磁気冷凍作業物質としての動作温度範囲が広いという利点もある。

【0067】

一方、図5に示した、従来の鑄造合金を用いて作製した試料（e）から（h）のXRDの測定結果および図6に示した反射電子像を見ると、鑄造合金（試料（e））には LaFe_{13} 型化合物相は存在せず、熱処理が進むに連れて、徐々に（ La 、 Fe 、 Si ）化合物相および $\alpha\text{-Fe}$ 相が減少し、 LaFe_{13} 型化合物相が形成されている様子がわかる。また、図5と図2とを比較すると分かるように、急冷合金を1時間熱処理した試料（b）では、（ La 、 Fe 、 Si ）化合物相はほぼ完全に消失しているのに対し、鑄造合金を24時間熱処理した試料（g）においては（ La 、 Fe 、 Si ）化合物相が残存している。

【0068】

このように、急冷合金を用いることによって、短時間の熱処理によって、 LaFe_{13} 型化合物相を主相とする LaFe_{13} 系磁性合金が得られることがわかる。

【0069】

更に、最適な熱処理時間を求めるための実験を行った結果を説明する。

【0070】

（実験例2）

〔試料作製〕

上述の実験例1と同様に、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ の組成を有する LaFe_{13} 型化合物相が得られるように、 La 、 Fe および Si 原料を所定量配合し、高周波溶解炉を用いて鑄造合金を作製した。得られた塊状の鑄造合金約10 gの溶湯を直径0.8 mmの石英製ノズルから20 m/秒で回転するCuロールに噴射し、薄帯合金を試料（i）を得た。

【0071】

試料（i）を Ar 気流中で、1050℃で、1分、5分、10分、30分および60分間それぞれ熱処理した薄帯合金を試料（j）、試料（k）、試料（l）、試料（m）および試料（n）とした。

【0072】

また、上述の方法と同様に、 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ （ $x = 0.10, 0.11, 0.12, 0.13, 0.14$ ）の組成を有する鑄造合金を作製した。それぞれの鑄造合金が

10

20

30

40

50

ら、上述の方法に従って、薄帯合金を作製した。ただし、ここでは、Cuロールの回転速度は10m/秒とした。

【0073】

得られた薄帯合金をNb箔に包み、Ar気流中1050℃で1時間熱処理して得られた薄帯合金をそれぞれ試料(o)、試料(p)、試料(q)、試料(r)および試料(s)とした。

【0074】

一方、比較のために、上述の鑄造合金約10gを 10^{-2} Pa以下に真空排気した石英管に封入して1050℃で120時間熱処理を施した合金をそれぞれ試料(t)、試料(u)、試料(v)、試料(w)および試料(x)とした。

【0075】

本発明による実施例の試料(i)から(s)と比較例の試料(t)から(x)の組成および作製条件を表2にまとめて示す。

【0076】

【表2】

試料	配合組成(at%)	急冷条件		熱処理条件	
		ロール周速度	温度	雰囲気	時間
実施例					
(i)	$\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$	20m/s	—	—	—
(j)	$\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$	20m/s	1050℃	Ar気流	1分
(k)	$\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$	20m/s	1050℃	Ar気流	5分
(l)	$\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$	20m/s	1050℃	Ar気流	10分
(m)	$\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$	20m/s	1050℃	Ar気流	30分
(n)	$\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$	20m/s	1050℃	Ar気流	1時間
(o)	$\text{La}(\text{Fe}_{0.90}\text{Si}_{0.10})_{13}$	10m/s	1050℃	Ar気流	1時間
(p)	$\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$	10m/s	1050℃	Ar気流	1時間
(q)	$\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$	10m/s	1050℃	Ar気流	1時間
(r)	$\text{La}(\text{Fe}_{0.87}\text{Si}_{0.13})_{13}$	10m/s	1050℃	Ar気流	1時間
(s)	$\text{La}(\text{Fe}_{0.86}\text{Si}_{0.14})_{13}$	10m/s	1050℃	Ar気流	1時間
比較例					
(t)	$\text{La}(\text{Fe}_{0.90}\text{Si}_{0.10})_{13}$	—	1050℃	真空($<10^{-2}$ Pa)	120時間
(u)	$\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$	—	1050℃	真空($<10^{-2}$ Pa)	120時間
(v)	$\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$	—	1050℃	真空($<10^{-2}$ Pa)	120時間
(w)	$\text{La}(\text{Fe}_{0.87}\text{Si}_{0.13})_{13}$	—	1050℃	真空($<10^{-2}$ Pa)	120時間
(x)	$\text{La}(\text{Fe}_{0.86}\text{Si}_{0.14})_{13}$	—	1050℃	真空($<10^{-2}$ Pa)	120時間

【0077】

〔評価〕

実験例1と同様の方法で、各試料の評価を行った。試料(i)、試料(j)、試料(k)、試料(l)、試料(m)および試料(n)の結晶構造をXRDで評価した結果を図7に示す。

【0078】

図7からわかるように、急冷直後の合金薄帯(試料(i))に熱処理を施すと、熱処理時間が僅か1分(試料(j))であっても $\alpha\text{-Fe}$ 相が減少することが明確に観察される。このことから、ごく僅かな時間(例えば1秒)であっても急冷直後よりも LaFe_{13} 型

10

20

30

40

50

化合物相が増大する効果が得られると考えられる。

【0079】

熱処理時間をさらに長くしても、熱処理時間が1時間（試料（n））までは α -Fe相に由来するピークの強度は変化しない。先に図2を参照しながら説明したように、熱処理時間が24時間（試料（c））になると、 α -Fe相は逆に増大する。 α -Fe相に由来する回折ピーク強度の熱処理時間依存性から、熱処理時間が約1時間までは α -Fe相は増大しないと考えられる。すなわち、急冷合金の最適な熱処理時間は約1時間以下である。

【0080】

次に、試料（i）、試料（k）および試料（n）の破断面を電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）で観察した結果を図8（a）、（b）および（c）に示す。

10

【0081】

図8（a）からわかるように、急冷直後の合金薄帯（試料（i））には、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子状の微細組織が観察されるが、熱処理を5分施した試料（k）では図8（b）からわかるように、 $1\mu\text{m}$ 程度の比較的大きな粒子状の組織が形成されている。さらに熱処理時間を1時間とした試料（n）では、図8（c）に示すように、粒子状の組織は観察されず均質な組織となっている。

【0082】

このように、熱処理を施すことによって、 α -Fe相が減少するとともに、 LaFe_{13} 型化合物相が増大し、組織の均質化が進む。

20

【0083】

図9に、実施例の試料（o）、試料（p）、試料（q）、試料（r）、試料（s）および比較例の試料（t）、試料（u）、試料（v）、試料（w）および試料（x）の磁気特性（磁気熱量効果）を評価した結果を示す。

【0084】

実施例の各試料の磁気エントロピー変化 $-\Delta S_{\text{mag}}$ の温度依存性と、対応する比較例の各試料の磁気エントロピー変化 $-\Delta S_{\text{mag}}$ の温度依存性とを比較すると、いずれも205K以下では $-\Delta S_{\text{mag}}$ の最大値は $15\sim 21\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ であり、205Kを超えると $-\Delta S_{\text{mag}}$ の最大値は $9\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 以下となり、ほぼ同程度の値となっていることがわかる。すなわち、本発明の実施例によると、急冷合金を1時間熱処理することによって、従来の製造方法に従って鑄造合金を120時間に亘って熱処理したものと同等の磁気エントロピー変化 $-\Delta S_{\text{mag}}$ の温度依存性を有する LaFe_{13} 系磁性合金材料を製造できた。

30

【産業上の利用可能性】

【0085】

本発明によると、従来よりも高い生産効率で LaFe_{13} 系磁性合金材料を製造することが可能となる。従って、磁性冷凍作業物質や磁歪材料を従来よりも安く提供することが可能となり、例えば、磁気冷凍装置を実用的なコストで提供することが可能となる。磁気冷凍装置は、気体圧縮型の様に冷媒を用いることが無いので、環境に優しく、また、永久磁石材料の併用により高いエネルギー変換効率が得られるという特長を有している。

【図面の簡単な説明】

40

【0086】

【図1】（a）は、本発明による急冷合金を製造する方法に用いる装置の全体構成例を示す断面図であり、（b）は急冷凝固が行われる部分の拡大図である。

【図2】急冷合金を用いて作製した試料（a）、（b）、（c）および（d）のXRDの測定結果を示す図である。

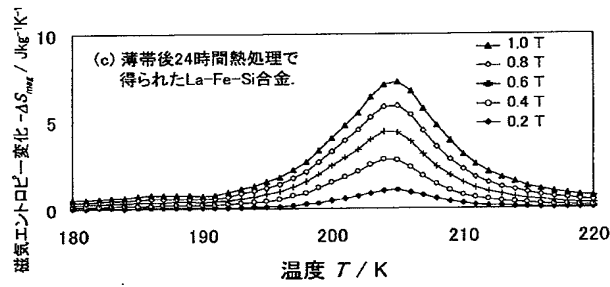
【図3】急冷合金を用いて作製した試料（c）について得られた $-\Delta S_{\text{mag}}$ の温度依存性を示す図である。

【図4】急冷合金を用いて作製した試料（c）のEPM Aによる反射電子像（B. E. I）を示す写真である。

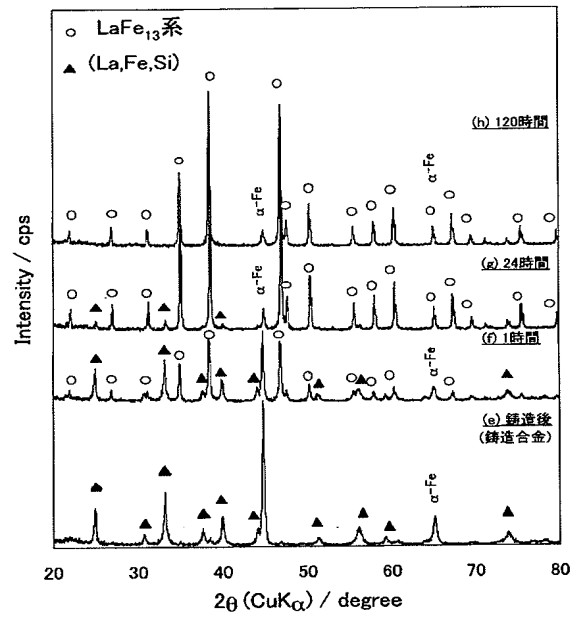
【図5】鑄造合金を用いて作製した試料（e）、（f）、（g）および（h）のXRDの

50

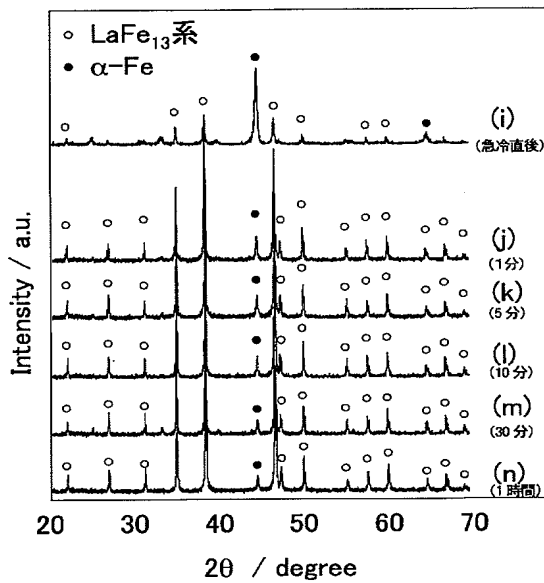
【図 3】



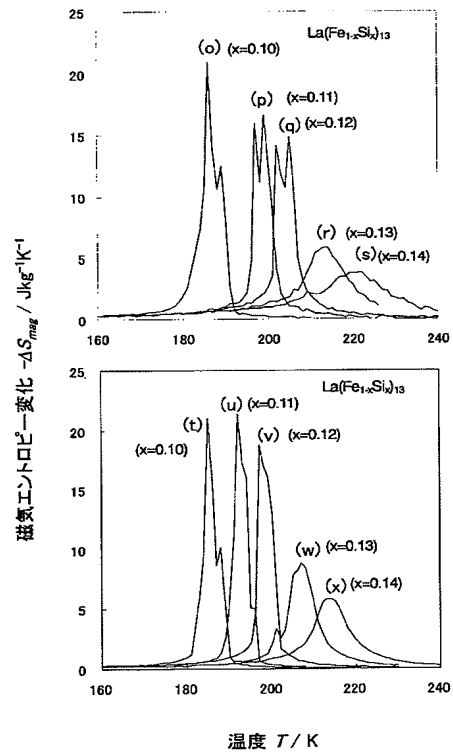
【図 5】



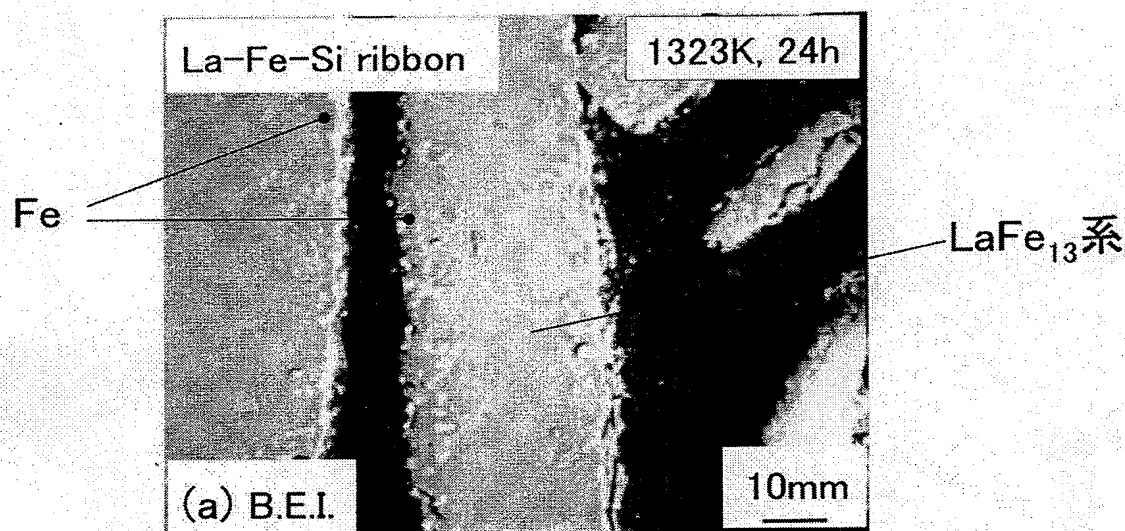
【図 7】



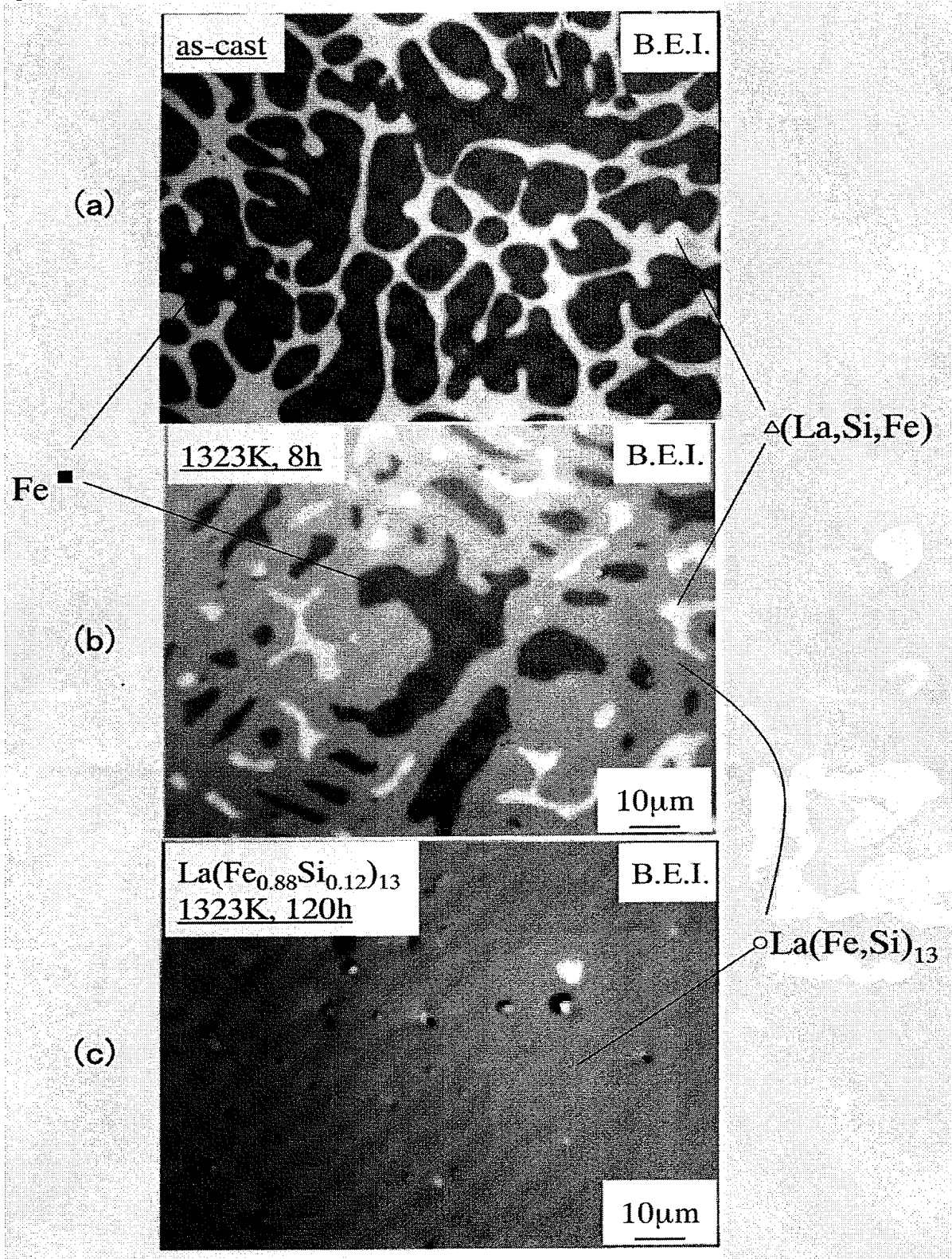
【図 9】



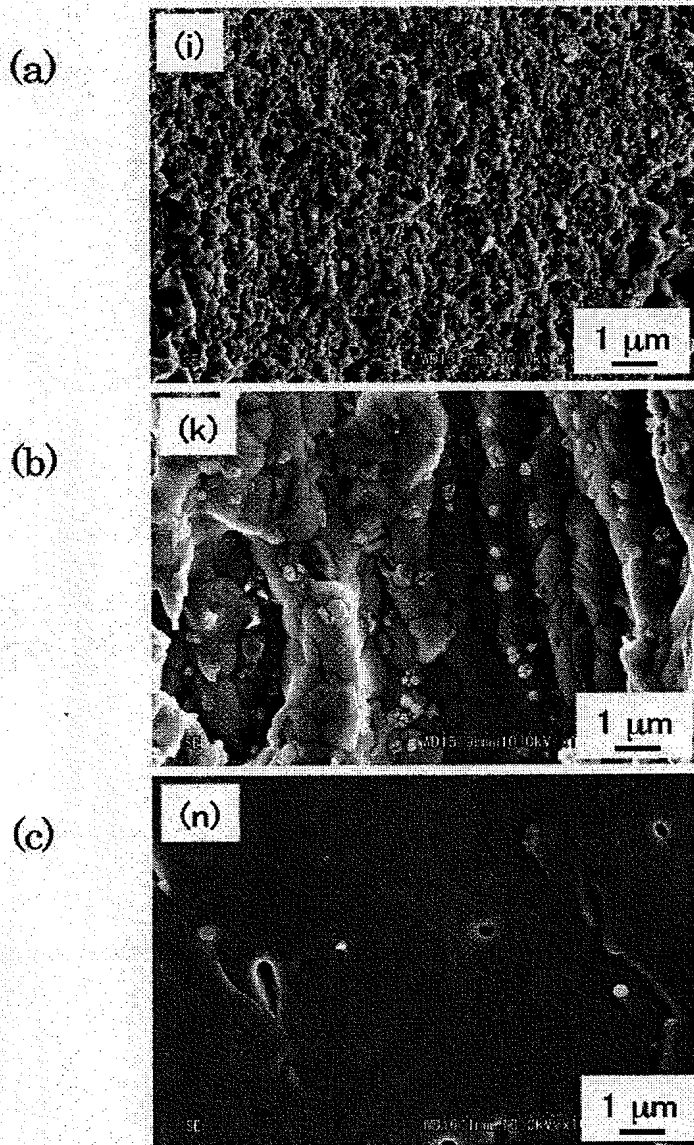
【図 4】



【 図 6 】



【図 8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C 2 1 D 6/00

C 2 1 D 6/00

A

C 2 2 C 38/00

C 2 2 C 38/00

3 0 3 D

(72) 発明者 広沢 哲

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

F ターム (参考) 4E004 DB02 NB07 NC10 SB07 TA03 TB02

4K017 BA06 BB01 BB04 BB05 BB06 BB07 BB09 BB12 BB16 BB18

DA04 EA03